

⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift
⑪ DE 2436179 C2

⑤ Int. Cl. 4:
C07D 261/14
A 01 N 43/80

⑲ Aktenzeichen: P 24 36 179.3-44
⑳ Anmeldetag: 26. 7. 74
㉑ Offenlegungstag: 6. 2. 75
㉒ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 10. 4. 86

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
27.07.73 JP 85339-73

⑦③ Patentinhaber:
Shionogi & Co., Ltd., Osaka, JP

⑦④ Vertreter:
Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000
München

⑥② Teil in: P 24 63 099.7

⑦⑦ Erfinder:
Yukinaga, Hisajiro, Kusatsu, Shiga, JP; Sumimoto,
Shinzaburo; Ishisuka, Ichiro, Osaka, JP; Sugita,
Jitsuo, Ikeda, Osaka, JP

⑤⑤ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-AS 10 15 437
DE-OS 21 59 565
US 37 43 498
US 35 47 940

Wegler, R.: Chemie der Pflanzenschutz- und
Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd. 5, 1977,
S. 145-151, S. 471-484, Monographie;
Ullmann Encyklopädie der technischen Chemie, 3.
Aufl., 1969, Bd. 19, S. 243;

⑤④ 1-(5-tert.-Butylisoxazol-3-yl)-3,3-dimethylharnstoff und seine Verwendung als Herbizid

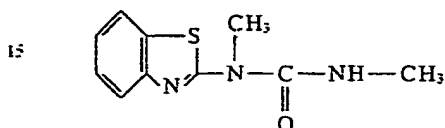
DE 2436179 C2

DE 2436179 C2

Patentansprüche:

1. 1-(5-tert.-Butylisoxazol-3-yl)-3,3-dimethylharnstoff.
2. Verwendung von 1-(5-tert.-Butylisoxazol-3-yl)-3,3-dimethylharnstoff als Herbizid.

Heterocyclisch substituierte Harnstoffderivate sind sowohl als Totalherbizide als auch als selektive Herbizide bekannt. Eine der wertvollsten Verbindungen dieser Reihe ist der aus der DE-OS 21 41 468 bekannte N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethylharnstoff, der als Methabenzthiazuron (generic name) bezeichnet wird, der Formel



vgl. R. Wegler, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd. 5 (1977), S. 145 und 471. Aus der U.S.-PS 35 47 940 und 37 43 498 ist die Eignung von Ureidoisoxazolen als Herbizide bekannt. Schließlich sind aus der DE-OS 21 59 565 2-Acylisoxazolin-3-on-Derivate bekannt, die als Bakterizide und Fungizide eingesetzt werden sollen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein bestimmtes Isoxazolderivat zu schaffen, das gegenüber Nutzpflanzen, wie Weizen und Zuckerrohr eine sehr geringe herbizide Wirkung entfaltet, jedoch gegenüber bestimmten Unkräutern, wie Hühnerhirse, Fingergras, Raps, Knöterich und Amaranth, eine starke herbizide Wirkung entfaltet. Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst. Die Erfindung betrifft somit den in den Patentansprüchen gekennzeichneten Gegenstand.

Die Verbindung der Erfindung wird nachstehend kurz mit Isouron bezeichnet (generic name).

Das Beispiel erläutert die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung.

In eine Lösung von 21,03 g 3-Amino-5-tert.-butylisoxazol in 600 ml wasserfreiem Benzol wird zur Herstellung des Hydrochlorids Chlorwasserstoff eingeleitet. Anschließend werden 29,68 g Phosgen zugegeben und das Gemisch 2 Stunden auf 50–60°C und 30 Minuten auf 70°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck konzentriert, es wird eine Lösung von 24,93 g 5-tert.-Butyl-3-isoxazolyliocyanat erhalten. Nach Zugabe von 13,52 g Dimethylamin-Gas wird das Gemisch 1 Stunde auf 50°C erhitzt. Zur Entfernung des überschüssigen Dimethylamins wird das Reaktionsgemisch konzentriert. Die zurückbleibende Benzol-Lösung wird nacheinander mit 5% iger Salzsäure und Wasser gewaschen und konzentriert. Der Rückstand (30,75 g) wird aus Cyclohexan umkristallisiert. Es werden 28,45 g 1,1-Dimethyl-3-(5-tert.-butylisoxazolyl)-harnstoff in kristalliner Form vom F. 119,5–120°C mit einer Ausbeute von 89,8% erhalten.

Isouron zeigt gegenüber den verschiedensten Gräsern in geringer Menge eine ausgezeichnete herbizide Wirkung. Isouron kann sowohl als nicht-selektives als auch als selektives Herbizid durch Änderung der Anwendungsmenge eingesetzt werden. Isouron kann in den verschiedensten Kulturen, wie Weizen, Gerste, Mais, Karotten, Erdnüssen, Bohnen oder Reisplanzen eingesetzt werden. Ferner kann Isouron in Kulturen von Rohrzucker, Kartoffeln, Bataten, Pfefferminz, Auberginen oder spanischem Paprika angewendet werden. Phytotoxische Wirkungen werden praktisch nicht beobachtet. In jedem Fall sind die Wirkungen so gering, daß sich die Pflanzen leicht erholen. Isouron ist harmlos gegenüber Menschen und Haustieren und zeigt eine sehr niedrige Toxizität gegenüber Fischen, Schalentieren und Muscheln.

Zur Herstellung von herbiziden Mitteln kann Isouron mit inerten festen oder flüssigen Trägerstoffen und gegebenenfalls zusammen mit weiteren Hilfsstoffen, wie Emulgatoren, Stabilisatoren, Dispergiermittel, Suspensionsmittel, Ausbreitemittel, Penetrationsmittel oder Netzmittel vermischt und konfektioniert werden, beispielsweise zu Emulsionen, benetzbaren Pulvern, Granulaten und Stäubemitteln. Beispiele für feste und flüssige Trägerstoffe sind Ton, Talcum, Diatomeenerde, Betonit, Wasser, Alkohole, Aceton, Benzol, Toluol, Xylol, Kerosin und Cyclohexan.

Isouron kann auch in Kombination mit anderen landwirtschaftlichen Chemikalien, wie Insektiziden, Fungiziden, anderen Herbiziden, Düngemitteln, wie Ammoniumsulfat und Harnstoff, oder Bodenverbesserungsmitteln eingesetzt werden.

Die herbizide Wirkung von Isouron ist in den folgenden Versuchen erläutert.

Für die Versuche wurden folgende Verbindungen verwendet:

- | | | |
|---|-------------|---|
| 1 | Isouron | |
| 2 | (Vergleich) | 1-Phenyl-3-(3-methyl-4-brom-5-isoxazolyl)-harnstoff (US-PS 35 47 940) |
| 3 | (Vergleich) | Benzthiazuron |
| 4 | (Vergleich) | Methabenzthiazuron |
| 5 | (Vergleich) | Diuron |
- } »generic names«

Versuch A

Versuchsmethodik

(1) Voraufauftest

In einem Becher aus Polyäthylen mit einem Durchmesser von 9 cm wird Sandboden eingefüllt und 25 Samen der zu untersuchenden Pflanze werden ausgesät. Nach dem Aussäen werden die Samen mit Sandboden in einer Höhe von etwa 5 mm bedeckt. Sodann wird auf die Oberfläche des Bodens eine wäßrige Suspension der zu untersuchenden Verbindung zusammen mit 100 ppm des nichtionogenen Netzmittels Polyoxyäthylensorbitanmonolaurat aufgebracht. Die Aufwendungsmenge der zu untersuchenden Verbindung beträgt 10 bzw. 30 g/Ar. Die wäßrige Suspension (Wasserverdünnung 10 Liter/Ar) wird aufgespritzt. Der Versuch wird bei 25°C in einem Gewächshaus unter natürlichem Sonnenlicht durchgeführt. Es werden die Prozente an gekeimten Samen im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle festgestellt.

(2) Nachaufauftest

Wie im Voraufauftest wird die zu untersuchende Verbindung auf junge Pflanzen 10 Tage nach dem Aussäen aufgebracht.

Auswertung der Ergebnisse

Die Überlebensrate der Pflanzen wird 3 Wochen später berechnet. Die Überlebensrate wird folgendermaßen bewertet:

Überlebensrate	Bewertungszahl
höchstens 10%	5
11 bis 25%	4
26 bis 50%	3
51 bis 75%	2
76 bis 90%	1
mindestens 91%	0

Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

Verbindung, Nr.	Anwendungs- menge, g/Ar	Herbizide Aktivität											
		Voraufauftest						Nachaufauftest					
		A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E	F
1	10	1	5	4	5	5	5	0	5	5	5	5	5
	30	1	5	5	5	5	5	1	5	5	5	5	5
2	10	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	1
	30	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
3	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
4	10	0	3	2	5	5	5	0	2	5	5	5	5
	30	0	5	5	5	5	5	0	3	5	5	5	5

Die Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

A = Weizen	B = Hühnerhirse
C = Fingergras	D = Raps
E = Knöterich	F = Amaranth

Die Verbindung Nr. 1 zeigt gegenüber Weizen nur eine sehr geringe herbizide Aktivität, jedoch eine ausgezeichnete und selektive herbizide Aktivität gegenüber Hühnerhirse, Fingergras, Raps, Knöterich und Amaranth. Ihre herbizide Wirkung gegenüber diesen Unkräutern ist der der Verbindung Nr. 4 nahezu gleich, jedoch wesentlich stärker als die von Verbindungen Nr. 2 und 3.

Versuch B

Die Toxizität der Verbindung Nr. 1 gegenüber Fischen wurde an *Oryzias latipes* untersucht. Die LC_{50} betrug 160 bis 175 Teile pro Million. Die Verbindung Nr. 1 hat eine sehr niedrige akute Toxizität gegenüber Säugern.
 5 Die LD_{50} bei der Ratte beträgt 2,95 g/kg p. o.

Versuch C

Versuchsmethodik

10

(1) Voraufauftest (ST)

In einen Becher aus Polyäthylen mit einem Durchmesser von 9 cm wird Sandboden eingefüllt, und 25 Samen der zu untersuchenden Pflanze werden ausgesät und mit Sandboden in einer Höhe von etwa 5 mm bedeckt.
 15 Sodann wird auf die Oberfläche des Bodens eine wäßrige Suspension der zu untersuchenden Verbindung zusammen mit 100 ppm des nichtionogenen Netzmittels Polyoxyäthylensorbitan-monolaurat aufgebracht.

(2) Einarbeitung in den Boden vor der Saat (SAT)

20 Eine wäßrige Suspension der zu untersuchenden Verbindung wird auf Sandboden in einem Becher aus Polyäthylen aufgebracht. Der behandelte Boden wird gleichmäßig bis zu einer Tiefe von 5 cm verrührt. Sodann werden die Samen der zu untersuchenden Pflanze ausgesät und mit Sandboden in einer Höhe von etwa 5 mm bedeckt.

Die Anwendungsmenge der zu untersuchenden Verbindung beträgt 2,5, 5, 10, 20, 30 und 50 g/Ar. Die wäßrige
 25 Suspension (Wasserverdünnung 10 Liter/Ar) wird aufgespritzt. Der Versuch wird bei 25°C in einem Gewächshaus unter natürlichem Sonnenlicht durchgeführt. Es wird das Ausmaß der Keimung 3 Wochen nach der Anwendung bestimmt.

Auswertung der Ergebnisse

30

Die Keimungsrate wird 3 Wochen später berechnet. Die Keimungsrate wurde folgendermaßen bewertet:

Auswertung der Ergebnisse

35 Die Keimungsrate der Pflanzen wird 3 Wochen später berechnet. Die Keimungsrate wird folgendermaßen bewertet:

	Keimungsrate	Bewertungszahl
40	höchstens 10%	5
	11 bis 25%	4
	26 bis 50%	3
	51 bis 75%	2
45	76 bis 90%	1
	mindestens 91%	0

Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

50 Tabelle II

Ver- bindung Nr.	Anwendungs- menge g/Ar	Hühnerhirse		Fingergras		Knöterich		Amaranth	
		ST	SAT	ST	SAT	St	SAT	St	SAT
1	2,5	2	5	4	5	5	5	5	5
	5	4	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5
	20	5	5	5	5	5	5	5	5
	30	5	5	5	5	5	5	5	5
60	50	5	5	5	5	5	5	5	5
4	2,5	0	0	0	0	0	0	4	1
	5	0	0	0	0	2	0	5	1
	10	3	0	2	0	5	0	5	3
65	20	3	0	3	0	5	1	5	3
	30	5	0	5	0	5	1	5	5
	50	5	1	5	0	5	4	5	5

Beim ST-Test war die Verbindung Nr. 1 praktisch ebenso aktiv wie Methabenzthiazuron (Verbindung Nr. 4). Methabenzthiazuron zeigt beim SAT-Test nur eine sehr schwache Wirkung gegenüber Hühnerhirse, Fingergras und Knöterich bei Anwendungsmengen von 20 bis 50 g/Ar. Isouron zeigte eine ausgezeichnete Wirkung gegenüber diesen Unkräutern bei einer Anwendungsmenge von 20 bis 50 g/Ar.

Versuch D

Versuchsmethodik

(1) Voraufauftest

Als Versuchspflanzen wurden Weizen (*Triticum vulgare*), Fuchsschwanz (*Alopecurus aequalis*) und Straußgras (*Agrostis palustris*) verwendet. In einem Becher aus Polyäthylen mit einem Durchmesser von 9 cm wird Sandboden eingefüllt. 25 Samen der zu untersuchenden Pflanze werden ausgesät und mit Sandboden in einer Höhe von etwa 5 mm bedeckt. Sodann wird auf die Oberfläche des Bodens eine wäßrige Suspension der zu untersuchenden Verbindung zusammen mit 100 ppm des nichtionogenen Netzmittels Polyoxyäthylensorbitanmonolaurat aufgebracht.

(2) Vorsaatstest

Als Versuchspflanzen wurden Hühnerhirse (*Echinochloa crusgalli*), Fingergras (*Digitaria adscendens*), Knöterich (*Polygonum logisetum*) und Amaranth (*Amaranthus retroflexus*) verwendet. Der Versuch wird mit heller Tonerde durchgeführt, die aus 38,3% Sand, 36,0% Schlamm, 25,7% Ton und 16,4% organische Bestandteile besteht. Eine wäßrige Suspension der zu untersuchenden Verbindung wird auf die Oberfläche der Tonerde in einem Becher aus Polyäthylen aufgebracht. Der behandelte Boden wird gleichmäßig bis zu einer Tiefe von 5 cm vermischt. Sodann werden 25 Samen der zu untersuchenden Pflanzen ausgesät und mit Tonerde in einer Höhe von etwa 5 mm bedeckt.

Die Anwendungsmenge der zu untersuchenden Verbindung beträgt 2,5, 5, 10, 20, 30 und 50 g/Ar. Die wäßrige Suspension (Wasserverdünnung 10 Liter/Ar) wird aufgespritzt. Der Versuch wird bei 25°C in einem Gewächshaus unter natürlichem Sonnenlicht durchgeführt. Es wird das Ausmaß der Keimung 3 Wochen nach der Anwendung bestimmt.

Auswertung der Ergebnisse

Die Keimungsrate der Pflanzen wird 3 Wochen später visuell festgestellt. Dabei wird die Keimungsrate folgendermaßen bewertet:

Keimungsrate	Bewertungszahl
0– 10%	5
11– 25%	4
26– 50%	3
51– 75%	2
76– 90%	1
91– 100%	0

Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in den Tabellen III und IV zusammengefaßt.

Tabelle III

Herbizide Wirkung im Voraufauftest

Verbindungs-Nr.	Anwendungsmenge g/Ar	Herbizide Wirkung		
		Weizen	Fuchsschwanz	Straußgras
1	2,5	0	5	5
	5	2	5	5
	10	3	5	5
	20	3	5	5
	30	4	5	5
	50	5	5	5

Fortsetzung

Verbindungs-Nr.	Anwendungsmenge g/Ar	Herbizide Wirkung		
		Weizen	Fuchsschwanz	Straußgras
5				
10	2,5	0	0	0
	5	0	0	0
	10	0	0	0
	20	0	0	0
	30	0	0	0
15	50	0	0	1
20	2,5	0	0	2
	5	0	0	4
	10	0	2	5
	20	0	3	5
	30	0	4	5
	50	0	5	5

Tabelle IV

Herbizide Wirkung im Vorsaattest

Verbindung Nr.	Anwendungsmenge g/Ar	Herbizide Wirkung			
		Hühnerhirse	Fingergras	Knöterich	Amaranth
30					
1	2,5	1	1	4	4
	5	4	5	5	5
	10	5	5	5	5
	20	5	5	5	5
	30	5	5	5	5
35	50	5	5	5	5
40	2,5	0	0	0	0
	5	0	0	0	0
	10	0	0	0	0
	20	0	0	0	0
	30	0	0	0	0
45	50	0	0	0	0
50	2,5	0	0	0	0
	5	0	0	0	0
	10	0	0	0	0
	20	1	2	2	5
	30	2	2	2	5
55	50	3	3	4	5

Bei allen Testverbindungen wurde ein deutlicher Unterschied in der Empfindlichkeit gegenüber Weizen und Unkräutern (insbesondere von Fuchsschwanz und Straußgras) festgestellt, jedoch war die Verbindung der Erfindung (Nr. 1) in geringeren Anwendungsmengen wirksam als Methabenzthiazuron (Verbindung Nr. 4) im Vorsaattest. Beim Vorsaattest zeigte die Verbindung der Erfindung eine stärkere herbizide Wirkung als Methabenzthiazuron (Verbindung Nr. 4). In beiden Versuchen zeigte die Verbindung Nr. 2 (US-PS 35 47 940) keine herbizide Wirkung.

Versuch E

Versuchsmethodik (Vorauslaufest):

In einen Becher aus Polyvinylchlorid (25×30×15 cm) wird sandiger Lehm Boden eingefüllt; die zu untersuchenden Nutzpflanzen und typischen Unkräuter werden jeweils in einen Becher ausgesät oder eingepflanzt und mit Erde bedeckt. 5

- (1) Zuckerrohr (Nutzpflanze): 5 Setzlinge (10 cm lang) mit einem Knospenansatz am Stengel werden horizontal in den Topf gelegt und mit sandigem Lehm Boden etwa 2 cm hoch bedeckt. 10
- (2) Einjährige Unkräuter (große Blut-Fingerhirse und Knöterich): 20 Samen der zu untersuchenden Pflanze werden in den Becher ausgesät und mit sandigem Lehm Boden in einer Höhe von etwa 5 mm bedeckt.
- (3) Perennierende Unkräuter (gemeiner Beifuß, Heckenwinde, Schachtelhalm (Equisetum) und rosa Sauerklee): 5 Setzlinge (5 cm lang) der zu untersuchenden Pflanze (im Falle von rosa Sauerklee 5 Knollen) werden jeweils horizontal in den Becher gelegt und etwa 2 cm hoch mit sandigem Lehm Boden bedeckt. 15

Noch am selben Tag wird auf die Oberfläche des sandigen Lehm Bodens eine wäßrige Suspension der zu untersuchenden Verbindung zusammen mit 100 ppm des nichtionogenen Netzmittels Polyoxyäthylensorbitanmonolaurat aufgebracht. Die Anwendungsmenge der zu untersuchenden Verbindung beträgt 5, 10, 15 und 20 g/Ar. Die wäßrige Suspension (Wasserverdünnung 10 Liter/Ar) wird mit einem Handsprüher aufgespritzt. Der Versuch wird bei 25°C in einem Gewächshaus aus Glas durchgeführt. 20

Auswertung der Ergebnisse

(1) Herbizide Wirkung: 25

Die herbizide Wirkung wird 4 Wochen nach der Applikation visuell festgestellt. Dabei wird die Bewertung der Unkrautbekämpfung mit Bewertungszahlen von 0 bis 5 wie folgt festgelegt:

Bewertung der Unkrautbekämpfung	Bewertungszahl	30
Vollständige Vernichtung	5	
Starke Schädigung	4	
Mittlere Schädigung	3	
Mäßige Schädigung	2	35
Schwache Schädigung	1	
Keine Schädigung	0	

(2) Schädigung der Nutzpflanze: 40

Die Schädigung des Zuckerrohrs wird 8 Wochen nach der Applikation visuell festgestellt. Dabei wird die Bewertung der Schädigung wie folgt festgelegt:

Schädigung der Nutzpflanze	Bewertungszahl	45
Vernichtung	5	
Starke Schädigung	4	
Mittlere Schädigung	3	
Mäßige Schädigung	2	50
Schwache Schädigung	1	
Keine Schädigung	0	

Ergebnisse 55

Die Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengefaßt:

Verbindung Nr.	Anwendungsmenge g/Ar	Schädigung der Unkräuter						Schädigung der Nutzpflanze	60
		Große Blut-Fingerhirse	Knöterich	Gemeiner Beifuß	Heckenwinde	Equisetum	Rosa Sauerklee		
1	5	5	5	4	2	2	4	0	65
	10	5	5	4	3	3	5	0	
	15	5	5	5	4	3	5	0	
	20	5	5	5	5	4	5	0	

24 36 179

Fortsetzung

Verbindung Nr.	Anwen- dungs- menge g/Ar	Schädigung der Unkräuter						Schädigung der Nutzpflanze
		Große Blut- Fingerhirse	Knöterich	Gemeiner Beifuß	Hecken- winde	Equisetum	Rosa Sauerklce	
5	5	0	0	0	0	0	0	0
10	10	0	0	0	0	0	0	0
	15	1	1	0	0	0	0	1
	20	3	4	0	0	0	0	1

Aus den Ergebnissen ist die Überlegenheit von Isöron gegenüber Diuron ersichtlich.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65